

13 C 0 (25 A 0)
 23 A 1 (30 C 43)
 24 J 01 (18 E 21)
 30 C 42 (18 E 1)
 25 H 0 (19 E 0)
 13 A 1 (31 F 0)
 24 J 9 (116 B 0)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭36-9168

公告 昭 36.6.30 出願 昭 34.5.26 特願 昭 34-16437

優先権主張 1958.6.4 (アメリカ国)

発 明 者 カール、ブリンコ アメリカ合衆国オハイオ州デイトン 29、レンヤード
 出 願 人 ザ、ナショナル、キャ アメリカ合衆国オハイオ州デイトン 9、メインア
 ツシュ、レジスターコ、ンドケイストリーツ
 ムパニー
 代理人 弁理士 浅 村 成 久 外 2 名 (全 3 頁)

圧潰性含油カプセルの製造方法

図 面 の 略 解

第 1 図は本発明の方法の工程図、第 2 図は油モノマー溶液を極性液体中に分散させる前に油モノマー溶液に重合触媒を導く場合の工程図、第 3 図はモノマー含有油を分散させる前の極性液体に重合触媒を導く場合の工程図、第 4 図は油モノマー溶液にも極性液体にも重合触媒が存在する場合の工程図である。

発明の詳細なる説明

本発明は個別的な圧潰性含油カプセルを製造する方法及びこれによつて製造されたカプセルに関し、特にカプセル壁が重合せる固体のモノマー材料から成る、なるべく微視的大きさのカプセルを製造する方法及びそのカプセルに係るものである。

本方法は重合して固体化し得る少くも一の材料を、固体重合材料が不溶の油に溶解することを特徴とする。ここに油とは水と混和しない液体を意味し、水と混和しない異種の複数の液体の混合物から成るも差支えない。次に前記の溶液を極性の液体例えば水に小滴状に分散させ、材料を重合させる。この重合は、油、溶解前のモノマー材料、モノマー溶液、極性液体又は分散相中に導入した触媒の作用の下に行わせるとよい。

触媒作用によつて生じた重合材料は油に不溶性であるから、油滴と極性液体との界面に沈積し、各油滴の周りに個々に固体壁を形成して圧潰性即ち押圧力により破壊し得る個別的な含油カプセルを生ずる。

この新規な方法によりカプセルが形成されたのち、残りの極性液体を除去すれば、外観上は乾燥しているが油を包含しているカプセルが得られ、この油をカプセル壁の破壊によつて釈放させることができる。

カプセル中に包含される油は、容積でカプセルの 90% の多きにも達し得、モノマー材料が分散相の温度で溶解し得重合すれば不溶性となる限り、動物油でも植物油、鉱物油或は合成油でも差支えない。本発明の方法に使用し得る多数の油の中には、抹香鯨油、ラード油、オリーブ油、ヤシ油、ヒマシ油、綿実油、灯油、キンロール、石油潤滑油、塩素添加ジフェニル、サリチル酸メチル等がある。これらの油には染料、インキ、香料、接着剤、医薬、化学反応体その他劣化、蒸発、取扱中の押圧等に対して物理的の保護を必要とする種々のものを溶解又は分散させて置くことが

できる。

カプセルが油性の印刷インキを包含する場合は、このカプセルを含む極性液体を紙に塗布し乾燥すればカプセルの転写被膜を生じるから、印押圧力を加えてカプセルを破壊し印刷インキを釈放すれば例えば米国特許第 2730456 号明細書に記載のごとき複写シートに転写することができる。前記米国特許は圧潰性の親水コロイド壁を有するカプセルに関するものである。

極性液体中に油の小滴を形成するに最も効率の良い方法は乳化であつて油滴は当然微視的即ち顕微鏡的となるが、油溶液を滴下法又は噴射法によつて比較的大きい粒子として極性液体中に導入し、その後の重合によつて巨視的なカプセルを形成することもできる。

次に本発明を図面について詳細に説明する。

ここに記述する方法によるカプセルは肉眼で見える巨視的大きさ即ち最大寸法で数ミリメートルまでの大きさに作ることができる一方、最大寸法が数ミクロンの微視的大きさ或はこれらの中間の任意の大きさに作ることができる。ここに於て分散相とは巨視的の油滴又は微視的の油滴を極性の液体中に散在させたものを含むものである。

微視的の油滴は乳化剤を用いる乳化技術によつて容易に製造されるが、次に微視的カプセルの製造について実施例を挙げて説明する。巨視的の油滴は前述のように噴射法又は滴下法によつて得られる。何れの場合にも、油滴を固体の重合材料を以て包被する間油滴を別々の個体の形に保つための環境として極性液体を用いる。

次に実施例として、壁が圧潰可能即ち押圧力により破壊し得、次のごとき油滴を包含する微視的のカプセルの形成について記述する。このカプセルに包含される油滴は米国特許 Re. 23024 号並に前記米国特許第 2730456 号に記載の、クリスタルグアイオレットラクトーンとして知られ無色呈色反応性の 3,3 ビス(p-ジメチルアミノ)6-ジメチルアミノフタライドを溶解している。外相極性浴をつくるため、極性液体としての水 500cc に乳化剤としてアラビヤゴム 5g を溶解する。この外相中に 78(重量)% のジクロロジフェニルとこの中に溶解した 10 対 1 の比のステレンモノマー及びジグイニルベンゼン 20(重量)% と、2(重量)% のクリスタルグアイオレットラクトーンと、触媒として 35mg の過酸化ベンゾイルとよりなる内相を乳化する。こ

の内相は乳化前に15~20分間約55℃に加熱して重合を開始せしめることによつて乳濁液中の油滴の被包即ちカプセル化を助ける。油滴の被包は乳濁液を約55℃に加熱し約5時間絶えず攪拌しつづけることによつて完了する。

乳濁液の加熱の終に重合が完結するときは、すでにカプセルが形成されて殆んど水だけから成る残りの液体中に懸濁している。

この圧潰性カプセルを紙に塗布するには、この懸濁液を加熱された状態のまま或は室温になつてから紙に塗布し、乾燥する。カプセルを紙に塗布せずに乾燥状態で貯えたい場合は濾過又は蒸発又はその両方を用いて水を除去する。この実施例に用いた乳化剤のアラビヤゴムは、分散状態のままのカプセルをアラビヤゴムがなお粘着性を有する間に紙面に塗布すれば、結合剤としてカプセルを紙面に保持する作用がある。

この例では極性液体として水を用いているが、その等効物例えばエチレングリコール、グリセリン、エタノール、メタノール等も使用可能である。

アラビヤゴムを乳化剤として選んだ理由は、水の中で粘着性を有し、カプセルを紙その他の転写面に適用するに好適な接着特性を与えるからである。アラビヤゴムの代りに用い得る油-水乳化剤には例えばミリスチン酸ナトリウム、モノパルミチン酸ソルビタン、アルキル硫酸ナトリウム等がある。

ジクロロジフェニルを選んだのは非揮発性でクリスタルヴァイオレットラクトーンの良好な溶剤であるためであるが、他にも種々の油例えば所望粘度の石油溜分、フタル酸ジブチル、綿実油、ラード油その他を用い得ること前述の通りである。

クリスタルヴァイオレットラクトーンに代るべき呈色反応体としてはマラカイトグリーンラクトーン、ベンゾールリユーコメチレンブルーその他米国特許第2548366号明細書に記載のものを挙げることができる。

固有の色を有し使用し得る油溶性染料としてはクリスタルヴァイオレット、スダンIII、アゾブルーブラック、ニグロシン等を挙げることができる。

本発明の他の一実施型では、油の内相中に油溶性の材料を含有する代りに、カーボンブラック等の、粒子が小さく、被包形成まで懸濁状態を維持する固体を分散させることもできる。カーボンブラックは油に対して30(重量)%まで用いることができ、その固有色によつてインキとして役立つ。例えばカーボンブラック20gと、スチレンとジフェニルベンゼンモノマーとの10対1混合物20gと、過酸化

ベンゾイル1/2gとを60gのジクロロジフェニルと混合し、80℃に10分間加熱して触媒を活性化することにより重合を開始せしめる。これを内相として、500ccの水に1/2gの過硫酸カリウムと1 1/2gのアラビヤゴムとを溶解して成る外相中に乳化させる。この乳濁液を80℃に6時間攪拌しながら加熱し重合を完結させる。このようにして形成されたカプセルは残留液体中に分散しており、前記の実施例の場合と同様に分散状態のままでも乾燥状態でも任意に用いることができる。所望の場合はカーボンブラックの代りに微粉状のウルトラマリーンプール原料又はこれと等効の有色顔料又はそれらの混合物を用いることもできる。

以上の実施例は特定のモノマー、特定の触媒及び特定の油を用いているが、なお内相に用い得べき等効のモノマーとしてはアクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、酢酸ヴィニルその他多くのものが挙げられる。ジクロロジフェニルに等効の油は既に前述したところである。

触媒として用い得るものは前記のもののほか過酸化アセチル、過酸化ジターシャリーブチル、過酸化カルシウム、過酸化亜鉛、過酸化ピロリン酸ナトリウム等である。使用触媒(混合使用の場合は複数)は、結局油滴と極性液体との界面で終り所期の作用を行うものであるから油溶性でも水溶性でも或は油又は水に不溶性でもよい。

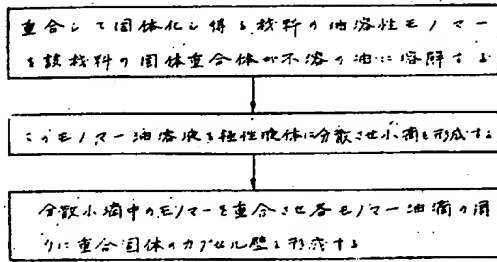
特 許 請 求 の 範 囲

油と、この油に溶性であつて重合してこの油に不溶性の固体となり得る材料との溶液を作り、この溶液を小滴として極性液体中に分散させ、前記材料を重合させ、かくして生じた重合体はその非油溶性の故に油と極性液体との界面に移動することによつて各油滴を被包する圧潰可能な壁を形成することを特徴とする個別的の圧潰性含油カプセルの製造方法。

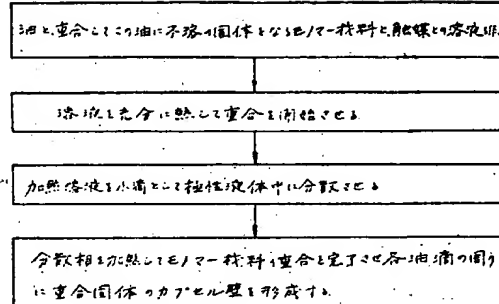
附 記

- 1 前記溶液中の材料を触媒作用で重合させる特許請求の範囲記載の方法。
- 2 触媒が油の一つ又は二つ以上、油に溶解する前の材料、溶液、極性液体、又は油を極性液体中に散在させた分散相に加えられ、平常は不活性であるが活性化して前記材料を重合せしめ得る特許請求の範囲又は附記前項記載の方法。
- 3 触媒が熱によつて活性化し得る附記前項記載の方法。
- 4 特許請求の範囲乃至附記前項記載の方法によつて製造された圧潰性含油カプセル。

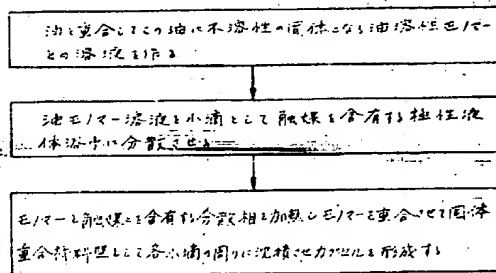
第1図



第2図



第3図



第4図

